

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 0 648 812 B1

(12)

EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

(45) Date of publication and mention
of the grant of the patent:
10.09.2003 Bulletin 2003/37

(51) Int Cl.7: **C08L 81/06, C08L 79/08,**
C08L 77/00, B01D 71/64,
B01D 71/56, B01D 71/68

(21) Application number: **94402342.3**(22) Date of filing: **18.10.1994**

(54) **Blends of polyethersulfones with aromatic polyimides, polyamides or polyamide-imides and gas separation membranes made therefrom**

Mischungen aus Polyethersulfonen und aromatischen Polyimiden, Polyamiden oder Polyamid-imiden und daraus hergestellte Gastrennmembranen

Mélanges de polyéthersulfones et de polyimides, polyamides ou polyamid-imides aromatiques et membranes pour la séparation de gaz à base de ces mélanges

(84) Designated Contracting States:
DE FR GB NL

(30) Priority: **19.10.1993 US 139441**

(43) Date of publication of application:
19.04.1995 Bulletin 1995/16

(73) Proprietor: **L'air Liquide, S.A. à Directoire et
Conseil de Surveillance pour l'Etude et
l'Exploitation des Procédés Georges Claude
75321 Paris Cedex 07 (FR)**

(72) Inventor: **Eklner, Okan Max
Wilmington, Delaware, 19810 (US)**

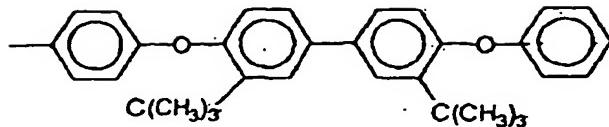
(74) Representative: **Le Moenner, Gabriel et al
L'AIR LIQUIDE S.A.,
Service Propriété Industrielle,
75, quai d'Orsay
75321 Paris Cedex 07 (FR)**

(56) References cited:

EP-A- 0 113 574	EP-A- 0 376 349
EP-A- 0 489 418	EP-A- 0 564 299

- **POLYMER, vol. 33, no. 22, 1992 U.K., pages
4866-4867, R.J.KARCHA ET ALL. 'Ternary
blends of sulphonated PEEK and two aromatic
polyimides'**
- **POLYMER, vol. 33, no. 24, 1992 U.K., pages
5233-5244, R.E.S.BRETAS ET ALL. 'Miscibility
and mechanical properties of poly(ether
imide)/poly(ether ether ketone)/liquid crystalline
polymer ternary blends'**

Note: Within nine months from the publication of the mention of the grant of the European patent, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to the European patent granted. Notice of opposition shall be filed in a written reasoned statement. It shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid. (Art. 99(1) European Patent Convention).

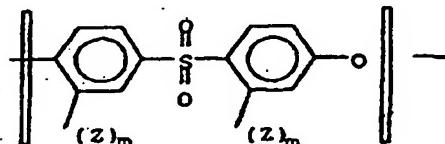


steht.

- 10 10. Aufbau nach einem der Ansprüche 5 bis 9, bei dem es sich bei der Membran um eine asymmetrische Membran oder eine Verbundmembran handelt.
- 15 11. Aufbau nach einem der Ansprüche 5 bis 10, bei dem es sich bei der Membran um eine Hohlfasermembran handelt.
12. Verfahren zur Abtrennung eines oder mehrerer Gase aus einem Gasgemisch, bei dem man das Gasgemisch mit einer ersten Seite eines Membranaufbaus nach einem der Ansprüche 5 bis 11 so in Berührung bringt, daß ein Teil des Gemisches durch die Membran hindurchgeht und auf eine Permeatseite gelangt, wobei das auf der Permeatseite erhaltene Gasgemisch gegenüber dem Gemisch auf der ersten Seite an einer oder mehreren Komponenten 20 angereichert ist.
13. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Trennmembranen, insbesondere Gastrennmembranen.
- 25 14. Verfahren nach Anspruch 12 zur Abtrennung von Wasserstoff aus anderen Gasen.

Revendications

- 30 1. Mélange miscible comprenant (a) une polyéthersulfone aromatique, (b) un polyimide aromatique, et (c) un polyamide aromatique alkyl-substitué, un polyamide aromatique alkyl-substitué ou un polyamide-imide aromatique alkyl-substitué ou leurs mélanges ; dans lequel la polyéthersulfone aromatique renferme au moins un motif suivant :

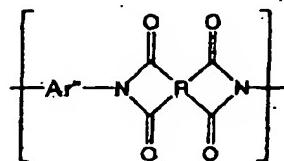


40

dans lequel :

45 Z est -H,
m est un entier de 0 à 4, et

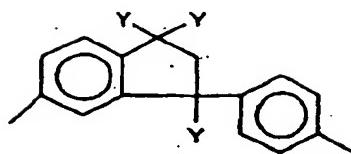
le polyimide aromatique renferme au moins un motif suivant :



55

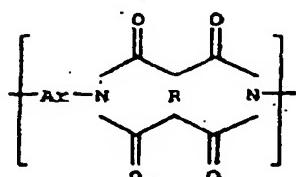
dans lequel Ar' est

5



10 et R est tel que défini ci-dessous et Y est un méthyle ; le polyimide aromatique alkyl-substitué renferme au moins un motif suivant :

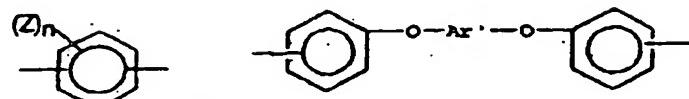
15



20

dans lequel —Ar— est

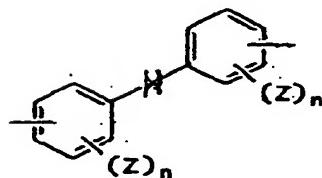
25



30

dans lesquels —Ar'— est

35

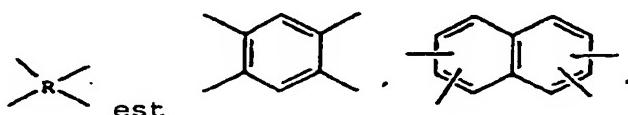


40

dans lequel Z est un groupe tertio-butyle et n vaut 1

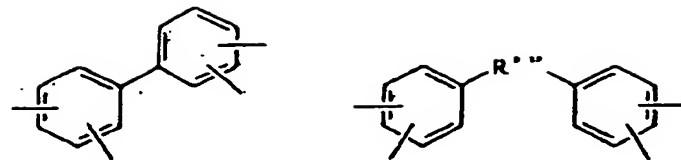
45

50



55

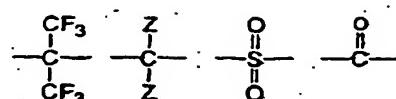
5



10

ou leurs mélanges ;
dans lesquels R'' est

15



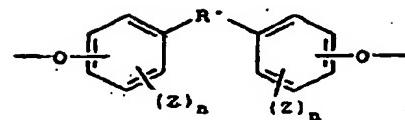
20

—O— R' ou leurs mélanges ;
—R'— est

25

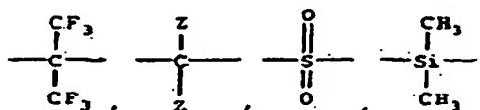


30

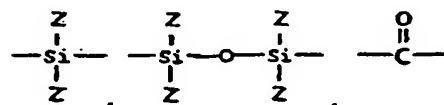


35

40



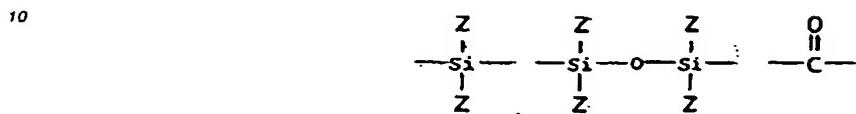
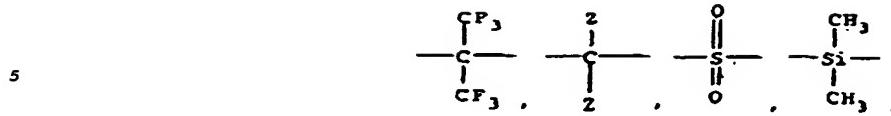
45



50

ou leurs mélanges, dans lesquels Z est un groupe tertio-butyle et n vaut 1 ;
R'' est

55

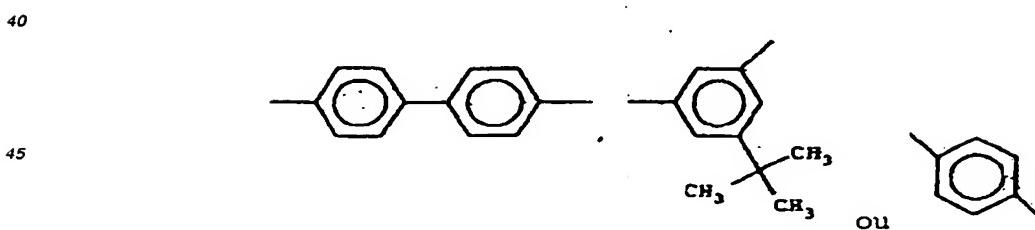
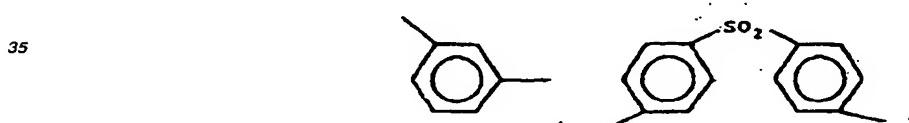


ou leurs mélanges ; et le polyamide aromatique alkyl-substitué renferme au moins un motif suivant :



30

dans lequel Ar est défini ci-dessus et Ra est



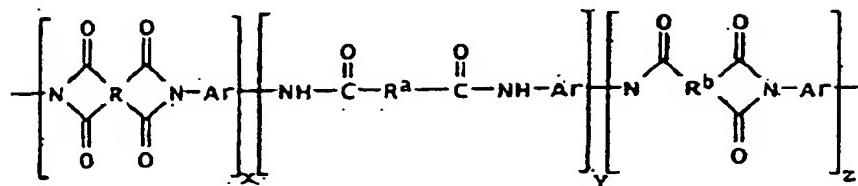
50

ou leurs mélanges, de préférence



et le polyamide-imide aromatique alkyl-substitué renferme le motif suivant :

5

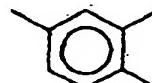


10

dans lequel les Ar, indépendamment les uns des autres, R et Ra sont tels que définis ci-dessus, Rb est

15

20



25

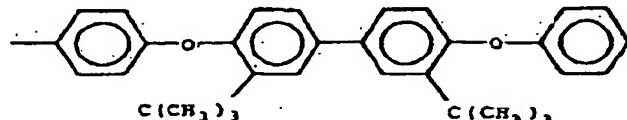
x, y et z sont des fractions pour lesquelles $x + y + z = 1$; ou les substances polyamide-imide aromatiques alkyl-substituées peuvent également être des mélanges des polyamides aromatiques alkyl-substitués et des polyamides aromatiques alkyl-substitués décrits ci-dessus.

25

2. Mélange miscible selon la revendication 1, le mélange contenant un polyamide aromatique alkyl-substitué.
3. Mélange miscible selon la revendication 2, dans lequel Ar est

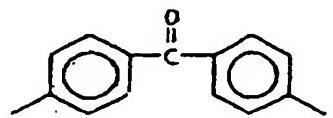
30

35



40

45

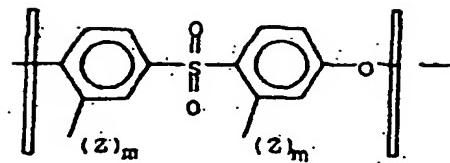


dans la définition du motif (b) polyimide aromatique.

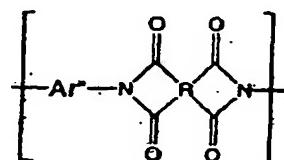
50

5. Structure membranaire pour la séparation de gaz, comprenant un mélange miscible de (a) une polyéthersulfone aromatique et (b) un polyimide aromatique, dans lequel la polyéthersulfone aromatique contient au moins un motif suivant :

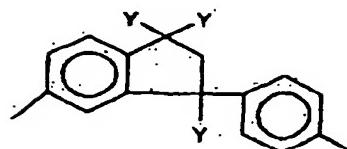
55



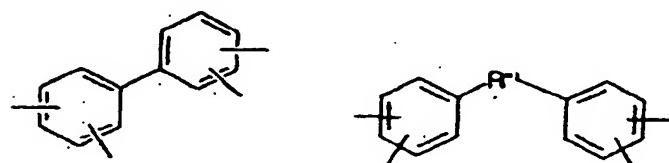
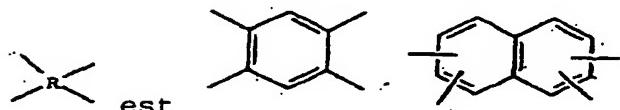
10 dans lequel Z est -H, m est un entier de 0 à 4 et le polyimide aromatique renferme au moins un motif suivant :



20 dans lequel Ar' est

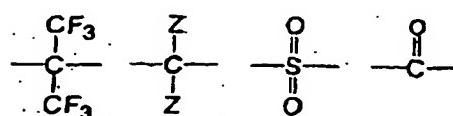


30 et'



ou leurs mélanges,
R" est

50



—O—

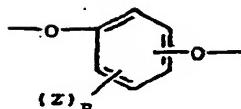
R' décrit ci-dessous, ou leurs mélanges ;

5

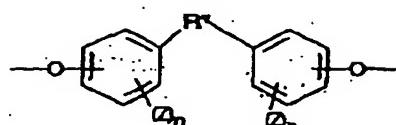
—R'—

est

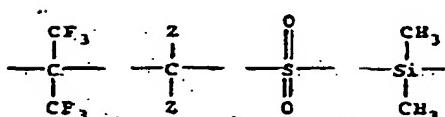
10



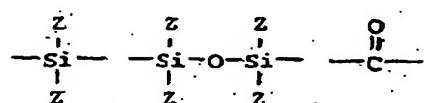
20



25



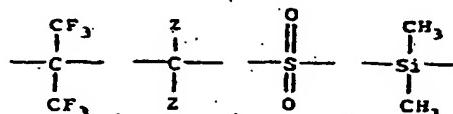
35



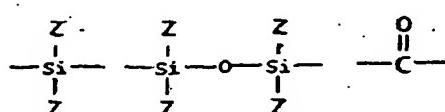
40

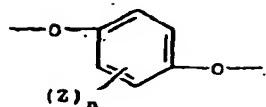
ou leurs mélanges, dans lesquels Z est un groupe tertio-butyle et n vaut 1 ; R'' est

45



50



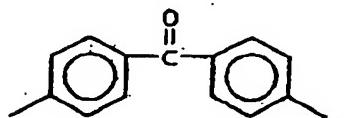


ou leurs mélanges ;
et Y est un méthyle.

10

6. Structure selon la revendication 5, pour laquelle R est

15



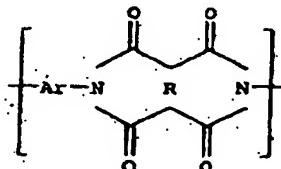
20

dans la définition du motif polyimide aromatique.

25

7. Structure selon l'une des revendications 5 ou 6, comprenant en outre un mélange miscible de la composition selon la revendication 5 et d'un polyimide aromatique alkyl-substitué, d'un polyamide aromatique alkyl-substitué ou d'un polyamide-imide aromatique alkyl-substitué, dans laquelle le polyimide aromatique alkyl-substitué renferme au moins un motif suivant :

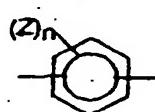
30



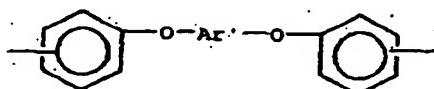
35

dans lequel —Ar— est

40



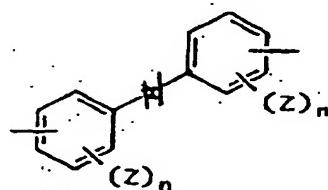
ou



45

dans lesquelles —Ar'— est

50

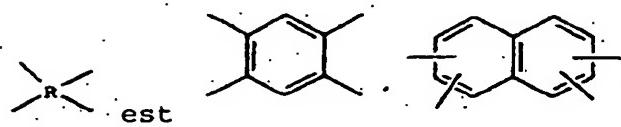


55

EP 0 648 812 B1

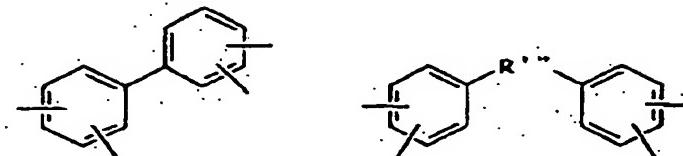
ou des mélanges de celui-ci, dans lequel Z est un groupe tertio-butylé et n vaut 1 ;

5



10

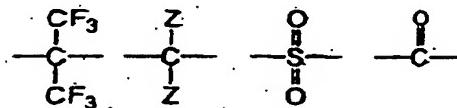
15



20

ou leurs mélanges ;
dans lesquels R'' est

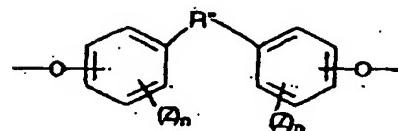
25



30

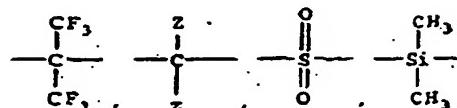
ou $-\text{R}'-$ ou leurs mélanges ;
 $-\text{R}'-$ est

35

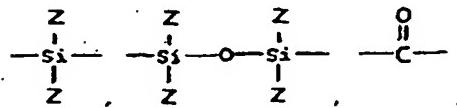


40

45

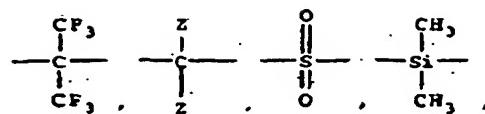


50



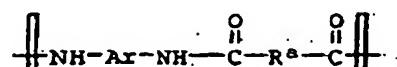
55

ou leurs mélanges, dans lesquels Z est indépendamment -H, des groupes alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, des groupes aromatiques ayant de 6 à 12 atomes de carbone, ou des groupes halogène tels que -F, -Cl, -Br ou -I, lorsque n est un entier de 0 à 4 ; R'' est



le polyamide aromatique alkyl-substitué renferme au moins un motif suivant :

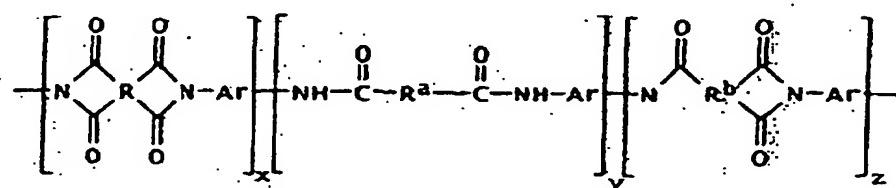
10



15

dans lequel Ar est défini ci-dessus et R^a est dérivé d'un fragment diacide aromatique quelconque ; et le polyamide-imide aromatique alkyl-substitué renferme au moins un motif suivant :

20



25

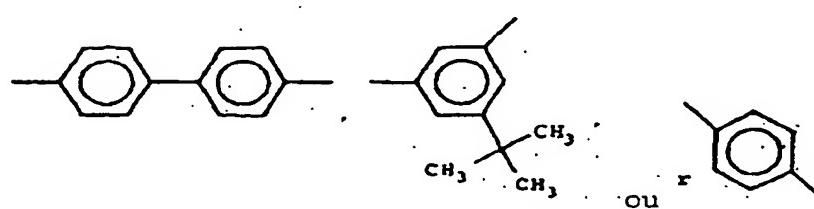
30

dans lequel les Ar, indépendamment les uns des autres, et R sont tels que définis ci-dessus et R^a est :

35



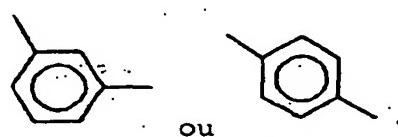
40



50

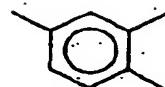
ou leurs mélanges, de préférence

55



R^b est

5

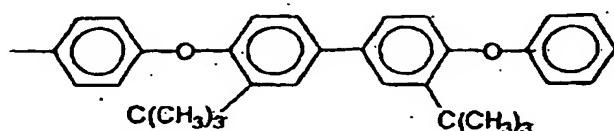


10 x, y et z sont des fractions pour lesquelles x + y + z = 1 ; ou les substances polyamide-imide aromatiques alkyl-substituées peuvent également être des mélanges des polyimides aromatiques alkyl-substitués et des polyamides aromatiques alkyl-substitués décrits ci-dessus.

15 8. Structure selon la revendication 7, dans laquelle le mélange miscible contient un polyimide aromatique alkyl-subs-titué.

9. Structure selon la revendication 8, dans laquelle Ar est :

20



25

10. Structure selon l'une des revendications 5 à 9, dans laquelle la membrane est une membrane asymétrique ou une membrane composite.

30 11. Structure selon l'une des revendications 5 à 10, dans laquelle la membrane est une membrane fibreuse creuse.

12. Procédé de séparation d'un ou de plusieurs gaz d'un mélange gazeux, comprenant la mise en contact dudit mélange gazeux avec un premier côté d'une structure membranaire selon l'une des revendications 5 à 11 de manière à amener une portion du mélange à passer à travers la membrane jusqu'à un côté perméat, le mélange gazeux résultant du côté perméat étant enrichi en un ou plusieurs composants par rapport au mélange du premier côté.

35 13. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 4, pour la fabrication de membranes de séparation, plus particulièrement de membranes de séparation de gaz.

40 14. Procédé selon la revendication 12, pour séparer l'hydrogène d'autres gaz.

45

50

55